

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-206622

(43)Date of publication of application : 01.12.1983

(51)Int.Cl.

C08G 59/42

H01B 3/40

(21)Application number : 57-089453

(71)Applicant : SANYUREJIN KK

(22)Date of filing : 25.05.1982

(72)Inventor : OKUNO ATSUSHI
HASHIMOTO TSUNEICHI

(54) ONE-PACK TYPE EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract

PURPOSE: The titled composition, containing a reaction product of 3,4-dimethyl-6- (2-methyl-1-propenyl)-1,2,3,6-tetrahydrophthalic acid anhydride with maleic anhydride, etc. in an epoxy resin, having improved heat and moisture resistance and storage stability, and useful for electronic parts, etc.

CONSTITUTION: An epoxy resin composition prepared by incorporating (A) 100pts.wt. epoxy resin having two or more epoxy groups in one molecule with (B) 20W160pts.wt. curing agent which is a reaction product of (i) 3,4-dimethyl-6- (2-methyl-1-propenyl)-1,2,3,6-tetrahydrophthalic acid anhydride with (ii) maleic anhydride, (C) 0.05W8pts.wt. curing accelerator selected from the group of a tertiary amine, triazole and imidazole, (D) 20W450pts.wt. inorganic filler, preferably a powdery filler, and if necessary (E) 3W150pts.wt. flame retardant.

EFFECT: Improved insulating properties, adhesive properties and quick curability.

USE: Materials for electrical and instrumental equipment or aircraft, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-206622

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 59/42
H 01 B 3/40

識別記号

庁内整理番号
6958-4 J
8222-5 E

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 一液型エポキシ樹脂組成物

⑯ 特 願 昭57-89453

⑰ 出 願 昭57(1982)5月25日

⑱ 発 明 者 奥野敦史

高槻市道鶴町3丁目58番地サン
ユレジン株式会社内

⑲ 発 明 者 橋本常一

高槻市道鶴町3丁目58番地サン
ユレジン株式会社内

⑳ 出 願 人 サンユレジン株式会社

高槻市道鶴町3丁目58番地

㉑ 代 理 人 弁理士 三枝英二 外2名

明 細 書

発明の名称 一液型エポキシ樹脂組成物

特許請求の範囲

1. (1) 1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、
- (2) 3,4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物と無水マレイン酸との反応生成物である硬化剤、
- (3) 第3級アミン類、トリアゾール類及びイミダゾール類からなる群より選ばれた少なくとも1種である硬化促進剤、並びに
- (4) 無機質充填剤

を必須成分とする一液型エポキシ樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、耐熱性、耐湿性、絶縁性及び接着性が改善され且つ速硬化性で貯蔵安定性に優れた一液型エポキシ樹脂組成物に関する。

一液型エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂に硬化剤、硬化促進剤、各種充填剤等を配合して成るものである。従来、この種の組成物を電子部品、電子機器、電線品、自動車用物品、工具、航空機用機材、船舶用機材等に用いた場合には耐熱性、耐湿性、絶縁性、接着性等が充分でないという難点があつた。

本発明者は、この種の組成物において3,4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物と無水マレイン酸との反応生成物である硬化剤、第3級アミン類、トリアゾール類及びイミダゾール類からなる群より選ばれた少なくとも1種の硬化促進剤並びに無機質充填剤を配合することにより上記難点が改善され且つ速硬化性で貯蔵安定性に優れた一液型エポキシ樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成した。即ち本発明は、

- (1) 1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポ

キシ樹脂、

(2) 3,4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物と無水マレイン酸との反応生成物である硬化剤、

(3) 第3級アミン類、トリアゾール類及びイミダゾール類からなる群より選ばれた少なくとも1種である硬化促進剤、並びに

(4) 無機質充填剤を必須成分とする一液型エポキシ樹脂組成物に係る。

本発明におけるエポキシ樹脂としては、特に限定されることなく公知のものがいずれも使用出来、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結

合樹脂を併用しても良い。該樹脂としては、特に限定されることなく公知のものを広く使用出来るが、例えばフェノールノボラック樹脂、tert-ブチルフエノールノボラック樹脂、ノニルフエノールノボラック樹脂、ポリパラビニルフエノール樹脂等を挙げることが出来、これらの少なくとも一種を用いる。フェノール樹脂の使用量はエポキシ樹脂100重量部に対して3~50重量部であるのが適当である。

また、本発明においては硬化剤として酸無水物系硬化剤を更に併用しても良い。酸無水物系硬化剤としては、公知のものを広く使用出来、例えば無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水オジック酸、無水メチルオジック酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、無水テトラプロモフタル酸、無水クロレンジイック酸、5-

合のエポキシ化により誘導されるエポキシ樹脂、脂肪族脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等の1分子中にエポキシ基を2個以上有するものを挙げることが出来、これらの少なくとも1種を用いる。

本発明においては、硬化剤として3,4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物と無水マレイン酸とを、通常等モル量程度加熱下反応させて得られる反応生成物例えば油化シエルエポキシ樹脂「YH-308」を用いることを必須とする。

該反応生成物は硬化剤として新規なものであり、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に対して20~160重量部が適当である。20重量部未満では硬化不十分となり、未硬化物が生ずる。また、160重量部を越えると耐熱性が低下する。

また、本発明においては、硬化剤としてフェノ

(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、トリメリット酸二量体、3,4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3,4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物等を挙げることが出来、これらの少なくとも1種を用いる。酸無水物系硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対して10~60重量部が適当である。

本発明において用いる硬化促進剤としては、第3級アミン類、トリアゾール類又はイミダゾール類から選ばれる公知のものを広く使用出来、例えばベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノメチルフエノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエチルテトラミン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウン

デカン等の第3級アミン類、1,2,3-ベンゾトリアゾール、5-メチルトリアゾール等のトリアゾール類、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノメチル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類を挙げることが出来、これらの少なくとも1種を用いる。硬化促進剤の使用量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.05~8重量部である。0.05重量部未満では硬化促進効果が充分でなく未硬化物が生じる。また、8重量部を超えると貯蔵安定性が悪くなる。

また、本発明において、耐熱性の向上、膨張係

A、ヘキサブロモビフェニル、デカクロロビフェニル、赤リン等を挙げることが出来、これらの少なくとも1種を用いる。難燃剤の使用量はエポキシ樹脂100重量部に対して3~150重量部である。3重量部未満では難燃効果は望めない。

更にまた、本発明の液型エポキシ樹脂組成物においては、上記各成分の他にこの種の組成物に通常使用される添加剤、例えばカーボンブラック、ベンカラ等の着色剤、合成ワックス、天然ワックス等の難燃剤、メチルフェニルポリシロキサン、メチルポリシロキサン等のシリコン化合物等を添加併用しても良い。

本発明の液型エポキシ樹脂組成物は、従来のものに比して耐熱性、耐湿性、絶縁性及び接着性が著しく向上しており、電子部品、電気機器等に用いるのに特に好適である他、電装品、航空機、自動車、漁材、道路舗装、機械工具、住宅用接着剤、船舶、医療用機器、玩具、事務用機器、文房

具の仕込、熱伝導率の向上等のために用いる無機質充填剤としては、公知のものを広く使用出来るが、例えば石英ガラス、結晶性シリカ、ガラス繊維、タルク、アルミナ、水和アルミナ、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マグネシア、ケイ酸ジルコニウム、クレー、マイカ等を挙げることが出来、これらの少なくとも1種を用いる。これら無機質充填剤の使用量はエポキシ樹脂100重量部に対して20~450重量部である。20重量部未満では膨張係数の低減が期待できない。また、450重量部を超えると溶融粘度が非常に高くなり、使用が困難になる。

また、本発明の液型エポキシ樹脂組成物を電子部品、電子機器等に用いる場合には、更に難燃剤を添加併用する。難燃剤としては、公知のものを広く使用出来、例えばヘキサブロモベンゼン、三酸化アンチモン、テトラブロモビスフェノール

具等に用いても良好である。また、本発明の液型エポキシ樹脂組成物は、硬化剤として3,4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物と無水マレイン酸との反応生成物を用いたことにより、ゲル化速度が速く硬化が短時間で出来るという利点がある。本発明液型エポキシ樹脂組成物の硬化条件は、各種成分の配合量により変化するが通常100~220℃の温度で1~30分硬化後、1分~16時間後硬化を行なうのが適当である。また本発明液型エポキシ樹脂組成物は貯蔵安定性(可使時間)にも優れ、例えば23℃密封下の条件で90日間以上保存しても変質することはない。

本発明液型エポキシ樹脂組成物を成形体として用いる場合の成形方法としては、この種の組成物に適用される公知の方法、例えばトランスファー成形、インジェクション成形、熱プレス成形、熱ロール成形、加圧加熱成形、加熱成形、赤外線

第 1 表

硬化成形等を用途に応じていずれも適用出来る。

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例1～3及び比較例1

各種成分の種類及び配合量を種々変化させて下記第1表に示す本発明一液型エポキシ樹脂組成物及び比較の組成物を調製した。次いで各成分全体を60℃でブラネタリーミキサーにより混合攪拌し、取り出してプレス機でシート状にした。このシート状組成物を各種試験用の所定の形状に切り取って圧力10kg/cm²、温度170℃で2分間硬化し、更に1時間後硬化して硬化物としてその諸特性を測定した。

		実 施 例			比較例
		1	2	3	1
組成部	※ビスフェノールA型エポキシ樹脂	100	100	100	100
	※※3,4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物と無水マレイン酸との反応生成物	60	60	40	-
	※※※フェノールノボラック樹脂	-	-	20	-
	2-メチルイミダゾール	2	2	2	2
	ジシアンジアミド	-	-	-	10
	溶剤シリカ粉末	350	220	350	350
	水和アルミナ	-	100	-	-
	赤リン粉末	-	5	-	-
	ヘキサブロムベンゼン	-	20	-	-
	三酸化アンチモン	-	5	-	-
	カーボンブラック	2	2	2	2

※油化シエルエポキシ樹脂製「エピコート828」

※※油化シエルエポキシ樹脂製「YH-308」

※※※堺栄化学工業樹脂製「MP-120」

次に、各組成物の可使用時間及びゲル化時間並びに上記で得られた各硬化物の熱変形温度（耐熱性）耐湿性、接着性、絶縁性及び難燃性を調べた。各試験方法は、それぞれ以下の通りである。

可使用時間…温度23℃、湿度60%RH以下の密閉状態で密封して保存したときに、150℃に加熱するゲル化時間が初期値の1/2になった時の時間（日数）を可使用時間とした。

ゲル化時間…150℃の熱板上に1gの試料を置き、金属棒で攪拌する。ゲル化に伴い攪拌が出来なくなるまでの時間を測定した。

熱変形温度…JIS K-6911の方法により行なった。

耐湿性…温度85℃、湿度95%RHの恒温恒湿槽中に、テストピース（直径50mm、厚さ3mmの円盤）を入れ、500時間後の吸水率を求めた。判定基準は下記の通りである。

○：0.5%未満、△：0.5～1.0%

×：1.0%を超えた場合

接着性…JIS K-6850の方法により行なった。判定基準は下記の通りである。

○：160kg/cm²以上 △：131～159kg/cm²

×：130kg/cm²以下

絶縁性（抵抗率）…JIS K-6911の方法により行なった。

難燃性…JIS K-6911の方法により行なった。

各試験の結果を下記第2表に示す。

第 2 表

試験項目	実 施 例			比較例
	1	2	3	1
可使用時間23℃(日)	>90	>90	>90	65
ゲル化時間(sec)150℃	80	80	60	>300
熱変形温度(℃)	150℃	150℃	160℃	100℃
耐 湿 性	○	○	○	×
接 着 性	○	○	○	△
絶縁性(Ωcm)120℃	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	10 ¹⁸
難 燃 性	なし	良好	なし	なし

第2表により、本発明の組成物が比較例に比べて
て可使時間が長くゲル化時間が短いこと、また本
発明の硬化物が比較例に比べて耐熱性、耐湿性、
接着性及び絶縁性に優れていることが明らかであ
る。

(以 上)

代理人 弁護士 三 枝 英 二

